

UNIVERSITÉ DE PARIS

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Année 1899-1900.

N° 12.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DE

LA ZIRCONÉ

THÈSE

Pour l'obtention du diplôme de Docteur de l'Université de Paris (Pharmacie)

Présentée et soutenue le 9 Juin 1900

PAR

RENAUX (LOUIS)

Pharmacien de 1^{re} Classe

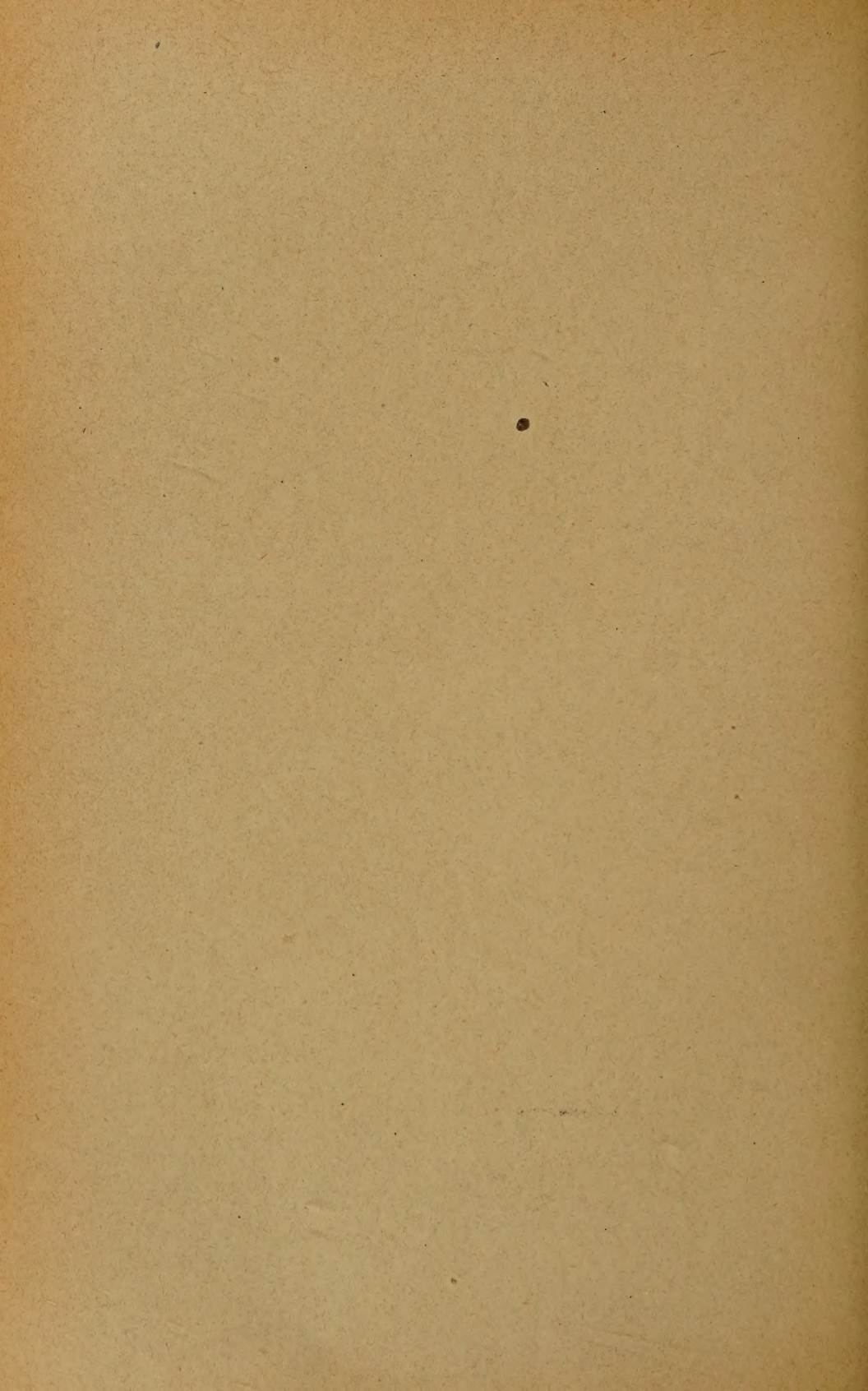
JURY

MM. MOISSAN, *Président.*
GAUTIER, *Professeur.*
LEBEAU, *Agrégé.*

VINCENNES

IMPRIMERIE G. GILLOT, 47, RUE DE PARIS

1900



UNIVERSITÉ DE PARIS

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Année 1899-1900.

N° 12.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DE

LA ZIRCONÉ

THÈSE

Pour l'obtention du diplôme de Docteur de l'Université de Paris (Pharmacie)

Présentée et soutenue le 9 Juin 1900

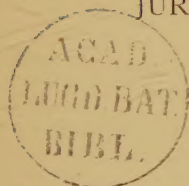
PAR

RENAUX (Louis)

Pharmacien de 1^{re} Classe

JURY

MM. MOISSAN, *Président.*
GAUTIER, *Professeur.*
LEBEAU, *Agrégé.*



VINCENNES

IMPRIMERIE G. GILLOT, 47, RUE DE PARIS

1900

Personnel de l'École supérieure de Pharmacie

ADMINISTRATION

MM. MOISSAN, Assesseur, Membre de l'Institut, O *, U I.
E. MADOUË, Secrétaire, U I.

PROFESSEURS

MM. JUNGFLAISCH, *, U I.	Chimie organique.
LE ROUX, O *, U I.	Physique.
BOUCHARDAT, *, U I.	Hydrologie et Minéralogie.
PRUNIER, U I.	Pharmacie chimique.
MOISSAN, Membre de l'Institut, O *, U I.	Chimie minérale.
GUIGNARD, Membre de l'Institut, *, U I.	Botanique générale.
VILLIERS-MORIAMÉ, U I.	Chimie analytique.
BOURQUELOT, U I.	Pharmacie galénique.
GAUTHIER, U A.	Toxicologie.
PERROT, Chargé de cours	Cryptogamie.
N.	Matière médicale.
N.	Zoologie,

Directeur et professeur honoraire : M. CHATIN, Membre de l'Institut, O *, U.

Professeurs honoraires : MM. BERTHELOT, Membre de l'Institut.
G C *, U I.

MARCHAND, U I. ; RICHE, O *, U I

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. BERTHELOT, U A.		MM. MOUREU.
OUVRARD, U I.		COUTIÈRE.
RADAIS, U A.		GRIMBERT.
LEBEAU, U A.		PERROT, U A.

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. GUERBET	Chimie générale.
LEXTREIT, U I.	Chimie analytique.
GUÉRIN, U A.	Micrographie.
QUESNEVILLE, I U.	Physique.
LUTZ	Microbiologie.

Chef du Laboratoire des examens pratiques : M. CHASTAING, U I.

Bibliothécaire : M. DORVEAUX, U I.

À Monsieur Henri Moissan

MEMBRE DE L'INSTITUT

PROFESSEUR A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Hommage de profonde reconnaissance.

INTRODUCTION

La zirconne connue depuis les travaux de Klaproth en 1789, ne nous a encore fourni que très peu de zirconates.

La faible acidité de cet oxyde n'avait pas permis jusqu'alors sa combinaison directe avec les oxydes autres que la potasse et la soude.

Cependant en 1865, Hiortdahl avait entrevu la possibilité de préparer des zirconates de chaux et de magnésie, mais il n'avait pu obtenir les produits à l'état de pureté et n'avait donné aucune formule dans son mémoire (1). Plus récemment M. Ouvrard a repris cette question et a décrit la préparation de zirconates de chaux, baryte et strontiane, définis, obtenus par l'action du chlorure correspondant sur la zirconne (2).

Nous avons supposé qu'en faisant intervenir une température suffisamment élevée des oxydes fondus sur la zirconne, il serait possible d'obtenir directement des zirconates cristallisés.

Nous avons employé pour produire ces fusions le four électrique de M. Moissan, et c'est à son laboratoire que tous nos essais ont été faits.

(1) Comptes-rendus. Tome LXI, pages 175 et 213.

(2) Comptes-rendus. Tome CXIII, page 80.

Je suis heureux ici de témoigner ma profonde gratitude à mon maître M. Moissan, qui a bien voulu me diriger dans ce travail et mettre à ma disposition les appareils nécessaires à la réalisation de ces expériences.

Je remercie aussi M. Lebeau, pour les conseils qu'il m'a donnés et qui m'ont été si utiles.

Nous diviserons notre travail en deux parties :

La première ayant trait à la préparation de la zircone pure.

La deuxième, traitant de l'action de la zircone, sur quelques oxydes métalliques.

~~~~~

# CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA ZIRCONÉ

---

## PRÉPARATION DE LA ZIRCONÉ

### ANALYSE DU MINÉRAI

La zircone a été découverte, en 1789, par Klaproth, dans un minéral appelé hyacinthe ou zircon, dont la partie constituante est un silicate de zirconium.

Dans la nature ce minéral est généralement mêlé d'autres substances susceptibles d'influer sur son traitement en vue de préparer la zircone, aussi avons nous commencé par en faire l'analyse.

Dans le minéral que nous avons eu à notre disposition et qui provenait de la Norwège, nous n'avons pu déterminer que la présence du fer en dehors de la silice et de la zircone.

L'analyse quantitative a été faite de la façon suivante : Le zircon très finement pulvérisé et desséché, est introduit dans un creuset de platine et chauffé au rouge pendant une heure environ avec dix fois son poids de carbonate de soude et de carbonate de potasse à équivalents égaux ; dans

ces conditions il se forme un zirconate de soude et un silicate de soude.

Lorsque la réaction est complètement terminée ce qui se reconnaît lorsqu'il ne se dégage plus de bulles d'acide carbonique on laisse refroidir et on reprend par l'eau bouillante qui dissout le silicate de soude et laisse le fer et le zirconate de soude sous forme de poudre insoluble.

Dans cette eau de lavage on dose la silice, pour cela on acidule la liqueur avec de l'acide chlorhydrique, on évapore à sec et on porte à l'étuve à 120° pendant une heure environ, de cette façon on insolubilise la silice, on reprend par l'eau, on filtre et on pèse le résidu bien lavé et calciné.

Le précipité renfermant le zirconate de soude ferrugineux est détaché du filtre et traité par de l'acide chlorhydrique concentré qui dissout l'oxyde de fer et décompose le zirconate de soude en le transformant en chlorure de zirconium soluble.

Il faut prolonger un peu l'action de l'acide pour dissoudre la totalité des matières.

La séparation du fer et du zirconium est assez délicate; plusieurs procédés ont été proposés pour arriver à ce résultat.

Henri Rose, dans son traité, recommande d'ajouter la solution des deux sels, d'acide tartrique et d'ammoniaque.

Dans ces conditions ni le fer, ni la zircone, ne sont précipités; mais si l'on ajoute du sulfhydrate d'ammoniaque le fer seul est précipité à l'état de sulfure.

On le sépare par filtration en ayant soin d'éviter l'oxydation du sulfure; sans cette précaution une partie du fer repasserait à l'état de sulfate.

Dans les eaux de filtration nous retrouvons la zircone

en présence d'un excès d'acide tartrique, de chlorhydrate d'ammoniaque et de chlorure de sodium, on évapore à sec et on calcine pour détruire la matière organique et volatiliser le sel ammoniac ; on reprend par l'eau pour séparer le chlorure de sodium et sur le filtre, on retrouve la zircone ; on calcine et on pèse pour obtenir  $\text{ZrO}^2$ .

Un autre procédé, indiqué par Vöhler, consiste à ajouter dans la solution aussi peu acide que possible, contenant les chlorures de fer et de zirconium, de l'hyposulfite de soude.

La réaction, pour être bien complète, doit se faire en liqueur bouillante.

Dans ces conditions, la zircone est précipitée et le fer reste en solution.

On filtre, on lave le précipité et on le calcine dans un creuset de porcelaine, le précipité de zirconium se décompose et donne comme résidu de la zircone  $\text{ZrO}^2$ .

Dans les eaux de filtration, on détruit l'excès d'hyposulfite de soude par l'acide chlorhydrique à l'ébullition on filtre pour séparer le soufre précipité ; on peroxyde le fer par le chlorate de potasse et on précipite par l'ammoniaque.

Ce procédé est plus simple et donne des résultats aussi satisfaisants.

Les analyses que nous avons faites nous ont donné les chiffres suivants :

#### COMPOSITION DU MINÉRAI

|           | 1 <sup>re</sup> analyse | 2 <sup>e</sup> analyse | Théorie pour $\text{SiO}^2$ , $\text{ZrO}^2$ |
|-----------|-------------------------|------------------------|----------------------------------------------|
| Silice... | 32,95                   | 32,08                  | 32,96                                        |
| Zircone.  | 65,02                   | 65,01                  | 67,03                                        |
| Fer.....  | 1,90                    | 2,02                   |                                              |

## PRÉPARATION DE LA ZIRCONÉ

Le procédé le plus anciennement suivi pour la préparation de la zircone est celui de Berzelius ; c'est l'application en grand du procédé d'analyse.

Dans un creuset brasqué ou dans un vase de fer, on introduit un mélange intime de zircon finement pulvérisé et de carbonate de soude sec. On le porte au rouge, une heure environ, dans un fourneau à reverbère et ensuite on laisse refroidir. La masse concassée est épuisée par l'eau bouillante jusqu'à ce qu'il ne se dissolve plus de silicate de soude. Le résidu formé de fer de et zirconate de soude est ensuite décomposé par l'acide chlorhydrique bouillant. Le chlorure obtenu est précipité par l'hyposulfite de soude qui le sépare du fer, on lave avec soin par décantation.

Le précipité, recueilli sur un filtre, est alors décomposé par l'acide chlorhydrique qui sépare le soufre, on filtre et enfin on précipite une deuxième fois par l'ammoniaque. On lave, on sèche et on calcine pour avoir la zircone pure correspondant alors à la formule  $ZrO^2$ .

Dans ce procédé, l'attaque du minerai est généralement incomplète, aussi le rendement est-il mauvais.

Un autre procédé plus récent, dû à Marignac, consiste à attaquer le minerai par le fluorhydrate de fluorure de potassium.

On mélange le minerai finement pulvérisé avec du fluorure de potassium acide. On dessèche dans une capsule de platine jusqu'à ce que le produit se prenne en masse dure. On le pulvérise alors et on le porte au rouge dans

un creuset de platine jusqu'à ce que la masse soit bien fluide.

On laisse refroidir et on reprend par l'eau qui dissout le fluozirconate de potasse qui s'est formé, on le fait cristalliser, ce qui donne un sel presque pur.

On décompose ce sel par l'acide sulfurique ; l'acide fluorhydrique est déplacé et il reste du sulfate de potasse et du sulfate de zirconium. On calcine, le sulfate est décomposé en donnant de la zircone, et par lavage on enlève l'excès de sulfate de potasse.

La zircone ainsi obtenue est très difficilement attaquable par les acides.

Un procédé, qui est un acheminement vers celui que nous avons employé, consiste à attaquer le minerai bien pulvérisé et mêlé de charbon par un courant de chlore sec.

On fait des boulettes avec le minerai réduit en poudre impalpable et du noir de fumée ; on introduit le tout dans un large tube de porcelaine placé dans le four à réverbère et on fait passer le courant de chlore.

Dès que l'on atteint le rouge, il se forme du chlorure de zirconium et du chlorure de silicium, tous deux volatils, qui sont recueillis à l'extrémité du tube dans une allonge de verre.

Ce procédé présente quelques inconvénients, d'abord les rendements sont faibles, vu la difficulté de chauffer fortement de gros tubes de porcelaine ; de plus, le chlorure de zirconium est souillé par une grande quantité de chlorure de silicium.

En tous cas, les chlorures obtenus, sont traités comme il sera indiqué plus loin.

Nous signalerons aussi le procédé de M. Frantz (1). Ce chimiste attaque le minerai par le bisulfate de potasse et reprend le résidu de l'attaque par l'eau bouillante qui laisse un sulfate basique de zirconium insoluble, ce sulfate insoluble est fondu avec de la soude, épuisé par l'eau et le résidu est dissous par l'acide sulfurique. La zircone est précipitée par l'ammoniaque.

Nous avons essayé ces divers procédés et nous avons trouvé qu'ils donnaient de faibles rendements ou exigeaient des manipulations trop longues.

Nous avons alors eu recours à la méthode de MM. Moissan et Lengfeld qui nous a donné des résultats meilleurs (2).

Ce procédé se divise en deux phases distinctes :

1° La préparation du carbure de zirconium.

2° La transformation de ce carbure en chlorure de zirconium, puis en zircone.

Ce procédé se rapproche de celui indiqué plus haut, mais les rendements sont bien meilleurs, nous atteignons presque le résultats théorique.

Le carbure de zirconium est obtenu en réduisant directement le minerai par le charbon.

On fait un mélange intime de coke de pétrole et de zircon finement pulvérisé et on le chauffe fortement dans un arc de 1,000 ampères et 45 volts.

---

(1) Deustch Chem. Gesellsch. T. III, page 58.

(2) Comptes rendus. Tome CXXII, page 651 à 654.

La proportion à employer correspond à



soit environ 200 grammes de zircon et 50 grammes de charbon.

On met le mélange dans un creuset de charbon et on chauffe pendant quinze minutes.

A cette haute température le minerai est réduit, l'oxygène se porte sur le charbon pour donner de l'oxyde de carbone ; le zirconium et le silicium se combinent avec l'excès de charbon pour donner du carbure de zirconium et du carbure de silicium. Ce dernier qui est relativement volatil se sépare presque totalement.

Le carbure de zirconium lui-même est volatil à cette température mais dans une proportion négligeable.

Néanmoins nous avons trouvé le temps de chauffe très long ; même dans certains cas nous avons prolongé l'expérience durant 20 minutes et nous n'avons pas eu la réduction complète de toute la masse.

Nous avons alors cherché un autre réducteur nous permettant d'abréger le temps de chauffe et surtout nous donnant une réaction complète.

C'est alors que nous avons eu l'idée d'opérer avec le carbure de calcium qui avait été employé par M. Lebeau pour réduire l'émeraude et obtenir de la glucine avec grande facilité.

*Préparation du carbure de zirconium.* — Nous avons donc préparé le carbure de zirconium en réduisant le minerai par le carbure de calcium.

Pour cela nous avons fait un mélange intime de carbure de calcium et de zircon à parties égales. Ce

mélange a été placé dans un creuset de charbon et chauffé au four électrique avec un courant de 1000 ampères et 45 volts pendant 7 à 8 minutes.

Nous avons obtenu une masse complètement fondue, bien homogène en moitié moins de temps que dans la réduction par le charbon seul.

L'examen du produit obtenu nous a montré qu'il contenait beaucoup d'impuretés provenant du carbure de calcium employé.

Alors nous avons préparé du carbure de calcium bien pur en faisant réagir le coke de pétrole sur la chaux du marbre et avec le carbure ainsi obtenu nous avons répété l'expérience précédente.

Le produit que nous avons préparé dans ces conditions nous a permis d'obtenir facilement de la zircone pure.

Encouragé par ces résultats nous avons modifié notre procédé de façon à éviter la préparation préalable du carbure de calcium et nous avons chauffé dans un même creuset le mélange suivant :

|                   |            |
|-------------------|------------|
| Zircone. . . . .  | 20 parties |
| Chaux . . . . .   | 12 —       |
| Charbon . . . . . | 7 —        |

De cette façon nous produisons notre carbure de calcium en présence du zircon et la réduction s'opère en même temps.

Ce procédé nous a donné les meilleurs résultats.

Après 7 à 8 minutes de chauffe, nous avons obtenu une masse d'aspect cristallisée formée de carbure de zirconium et de carbure de calcium.

La silice, comme dans les autres cas, est volatilisée, et

il se forme un temps d'arrêt plus sensible entre la fin de la volatilisation de la silice et le commencement du dégagement de la zirconie que dans le cas de la réduction par le charbon seul.

Le carbure brut, étant ainsi obtenu, il s'agit de le purifier.

Pour cela, nous avons d'abord lavé à l'eau acidulée, qui nous a débarrassé du carbure de calcium.

Puis ensuite nous avons traité ce résidu par différents acides et nous avons constaté que l'acide chlorhydrique se comportait le mieux dans ce cas. Cet acide dissout une grande quantité de fer, et produit, par conséquent, un commencement de purification.

Nous avons fait un essai sur un poids déterminé de carbure choisi.

Après avoir fait digérer à deux ou trois reprises dans un excès d'acide chlorhydrique jusqu'à ce qu'il ne dissolve plus rien, nous avons examiné ces liqueurs.

Après les avoir concentrées pour évaporer l'excès d'acide, nous avons constaté la présence de la zirconie et du fer, le dosage de ces éléments nous a donné les chiffres suivants :

Pour 100 parties de CZr.

11 0/0 de fer ont été élevées.

1 0/0 de zirconie.

Cette zirconie, que nous trouvons là dans des proportions assez notables aurait lieu de surprendre car, comme on le sait, le carbure de zirconium est complètement insoluble dans les acides.

Mais nous verrons plus loin qu'il existe un zirconate de chaux qui est décomposable par l'acide chlorhydri-

que concentré. Il s'est, dans ce cas, vraisemblablement formé un peu de zirconate de chaux, ce qui nous explique la présence de la zircone dans les liqueurs chlorhydriques.

Le carbure, ainsi purifié par le lavage à l'acide chlorhydrique, a été ensuite lavé à la potasse en solution concentrée pour rechercher s'il y avait possibilité d'enlever de la silice.

Ce lavage a séparé environ 1 1/2 0/0 de silice.

Ces traitements nous ont donné un carbure presque pur, qu'il s'agit maintenant de transformer en chlorure.

*Préparation du chlorure de zirconium.* — La préparation du chlorure de zirconium, en partant du carbure, se fait très facilement.

Pour faire cette opération, on emploie le dispositif suivant :

On place dans un four à reverbère un tube de porcelaine de 5 à 6 cent. de diamètre; l'une des extrémités est fermée par un bouchon dans le centre duquel est placé le tube d'arrivée du chlore.

L'autre extrémité est entourée d'un manchon de verre et l'espace annulaire est obturé soigneusement par une bague de caoutchouc ou de liège.

L'autre extrémité de ce cylindre se termine par une tubulure, laissant passer dans son axe une baguette de verre mobile, destinée à dégager le tube de porcelaine, s'il venait à s'obstruer par le chlorure condensé.

Une large tubulure latérale permet le dégagement du chlorure qui est condensé dans une série de flacons Woulf qui retiennent les dernières traces de chlorure entraînés par le courant de chlore, et le dernier flacon est

garni de lessive de soude qui absorbe l'excès de chlore.

L'appareil étant ainsi disposé, on introduit dans ce tube de porcelaine une ou deux nacelles remplies de carbure finement pulvérisé, puis on fait passer le courant de chlore préalablement desséché avec le plus grand soin.

Quand l'appareil est purgé d'air, on chauffe doucement. Au rouge sombre les vapeurs de chlorure commencent à se dégager.

Le carbure ne contenait pas sensiblement de silice, car nous n'avons observé aucune condensation de chlorure de silicium liquide.

Après trois ou quatre heures de marche, suivant la quantité de carbure employé, la transformation est complète.

Une bonne précaution consiste à incliner légèrement le tube de façon à laisser descendre le chlorure de zirconium dont les vapeurs sont très lourdes.

Le chlorure obtenu a une teinte jaunâtre due au fer restant. Ce procédé donne un excellent rendement, les carbures ne nous ont donné comme résidu que du carbone presque pur. Voici les résultats obtenus :

|                                                        | Obtenu | Théorie |
|--------------------------------------------------------|--------|---------|
| Carbure employé . . . . .                              | 100    | 100     |
| Résidu de carbone après le passage du chlore . . . . . | 12.55  | 11.76   |
| Résidu après combustion du carbone . . . . .           | 0.23   | 0. »    |
| Chlorure brut obtenu. . . . .                          | 153    | 157     |

Ces chiffres montrent que nous sommes très près du rendement théorique correspondant à la formule suivante :



Nous avons donc de cette façon obtenu un chlorure

brut renfermant encore une certaine proportion de fer. Pour le purifier, nous employons le procédé suivant : nous arrosons le chlorure avec 8 à 10 fois son poids d'acide chlorhydrique concentré pur. Le chlorure se dissout avec une forte élévation de température, due à sa transformation en oxychlorure; on chauffe légèrement pour achever la dissolution et on filtre à chaud à la trompe sur de l'amiante pour séparer quelques impuretés insolubles.

Par refroidissement, l'oxychlorure de zirconium se dépose en très belles aiguilles blanches et l'acide chargé du fer surnage; on décante la plus grande partie et on essore à la trompe.

Le peu d'acide restant, chargé de fer, est déplacé sur l'entonnoir par du nouvel acide concentré pur.

Le produit obtenu de cette façon est déjà presque pur.

Pour arriver à la pureté absolue, on recommence la même opération une deuxième fois en prenant les mêmes précautions et l'on obtient un sel absolument pur, la silice qui se trouvait dans quelques échantillons de chlorure se trouve de même entraînée par l'acide chlorhydrique. Ce procédé de cristallisation dans l'acide chlorhydrique est donc très pratique et donne une purification presque complète du produit par une seule opération.

Si cependant on craint que le chlorure ne contienne un peu de silice, on le dessèche et on le porte à l'étuve à 120° pour insolubiliser cette silice.

On le redissout dans l'eau et on filtre.

Pour avoir alors la zircone pure, il suffit de précipiter la solution de chlorure par l'ammoniaque pure.

On lave le précipité par décantation; ce lavage se fait

mieux si la précipitation est faite en liqueur bouillante.

Lorsque les eaux de décantation ne contiennent plus d'ammoniaque, on sépare le précipité sur une toile ; on le dessèche d'abord au bain-marie ou à l'étuve, puis lorsque la plus grande partie de l'eau est évaporée, on le dessèche au bain de sable et enfin on le calcine au rouge dans un creuset de platine, on obtient ainsi la zircone absolument pure.

La zircone précipitée présentait l'aspect gélatineux de l'alumine ; nous avons voulu voir si elle possédait aussi la propriété de fixer les matières colorantes pour former des laques.

Nous avons essayé sur la cochenille, le carmin, quelques couleurs d'aniline et nous avons obtenu la décoloration complète de la solution et fixation de la couleur sur la zircone.

## ZIRCONÉ HYDRATÉE CRISTALLISÉE

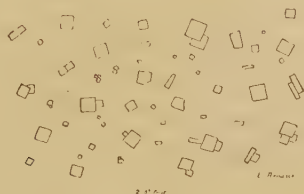
En faisant agir un grand excès de baryte sur de la zircone anhydre, au four électrique de M. Moissan, alors que nous recherchions la combinaison et la formation des zirconates alcalino-terreux, nous avons obtenu un corps, qui nous a permis d'arriver à la zircone hydratée cristallisée.

Nous avons fait un mélange de 10 parties de baryte anhydre avec une partie de zircone. Ce mélange est chauffé pendant deux minutes environ au four à tube dans un courant de 1,000 ampères et 45 volts.

La durée de chauffe est très délicate à saisir, car il faut arriver à la température limite où il est très difficile de ne pas avoir carburation totale. Du reste la partie extérieure touchant le tube est toujours carburée et il faut séparer avec soin la partie non atteinte pour avoir le produit bien pur. La masse blanchâtre ainsi obtenue est traitée par l'eau acétique au dixième pour enlever l'excès de baryte, après un jour ou deux de digestion, en changeant de temps en temps l'eau acétique nous avons eu un résidu blanc en poudre très fine.

Examinée au microscope, cette poudre à l'apparence de petits grains de forme cristalline et cubique. Nous

donnons ci-contre l'aspect qu'elle présente au microscope sous un grossissement de 600 diamètres.



Zircone hydratée cristallisée

Comme nous avons opéré en présence de baryte et de zircone nous avons donc recherché ces deux corps dans le produit obtenu.

La solution chlorhydrique, d'un échantillon de notre produit préalablement filtrée a été précipitée par l'ammoniaque et dans la liqueur nous avons recherché la baryte, il n'y en avait pas trace.

Comme il était permis de supposer que dans la précipitation de la zircone par l'ammoniaque, la baryte avait été entraînée, nous l'avons recherchée dans la liqueur primitive à l'aide de l'acide sulfurique, le résultat fut identique nous nous trouvons donc en présence de zircone pure.

*Propriétés.* — Cette zircone chauffée à 100° pendant un certain temps conserve un poids constant.

La forme cristalline n'est pas altérée. Chauffée dans un tube à essai étroit elle laisse dégager de la vapeur d'eau qui se condense dans les parties froides du tube en même temps elle perd sa forme cristalline et devient amorphe.

Les acides chlorhydrique, bromhydrique, fluorhydrique la dissolvent rapidement, a chaud beaucoup plus lentement à froid.

Les acides azotique et sulfurique, même étendus, la dissolvent aussi avec facilité. L'acide acétique à l'ébullition, même un peu étendu, la dissout aussi.

La potasse et la soude à l'ébullition sont sans action.

Lorsqu'elle a été calcinée elle reprend toutes les propriétés de la zircone précipitée et calcinée, et devient insoluble dans les acides. La densité est égale à 2,35.

Cette hydrate de zircone, nous paraissant défini, nous en avons déterminé la composition de la manière suivante :

Une prise d'essai a été calcinée au rouge dans le creuset de platine, la perte de poids nous a donné la quantité d'eau contenue dans l'hydrate, la zircone restante a été attaquée par le bisulfate, puis dissoute et reprécipitée par l'ammoniaque, calcinée et pesée de nouveau comme vérification.

ANALYSE DE LA ZIRCONÉ HYDRATÉE CRISTALLISÉE

|                      | I     | II    | Théorie pour<br>$2\text{ZrO}^2, 3\text{H}^2\text{O}$ |
|----------------------|-------|-------|------------------------------------------------------|
| $\text{ZrO}_2$       | 82.14 | 81.08 | 81.88                                                |
| $\text{H}^2\text{O}$ | 17.28 | 18.22 | 18.12                                                |

Notre zircone cristallisée correspond donc à la formule  $2\text{ZrO}_2, 3\text{H}^2\text{O}$ , ce qui est du reste la formule assignée par les auteurs à la Zircone hydratée précipitée.

## ZIRCONATES ALCALINO-TERREUX

### ZIRCONATE DE BARYUM

M. Ouvrard a décrit, en 1891, un zirconate de baryte répondant à la formule  $\text{BaO ZrO}^2$ .

Il l'obtenait en faisant agir pendant très longtemps, 20 à 30 heures, de la zircone sur du chlorure de baryum fondu.

Pour obtenir la combinaison directe de la zircone avec la baryte, le premier procédé qui se présente naturellement à l'esprit est de chauffer ces deux oxydes à une température suffisamment élevée.

Pour cela nous avons pris un mélange de 10 parties de baryte et une partie de zircone, soit un grand excès d'alcali, et nous l'avons soumis à l'action d'un courant de 1,000 ampères et 45 volts dans le four à tube. Après 5 à 6 minutes de chauffe, le produit était fondu, mais il était complètement transformé en carbure de zirconium et en carbure de baryum.

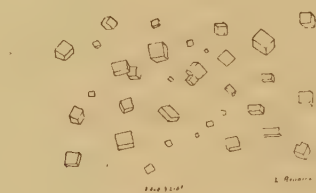
Nous avons alors réduit le temps de chauffe deux ou trois minutes.

Il a dû se former dans ce cas un zirconate très facilement décomposable car nous avons vu dans le précédent chapitre que l'eau acétique a déplacé la base pour fournir un hydrate de zircone. Or, il est certain que cette action ne peut se produire sur la zircone seule.

Pour réaliser la préparation d'un zirconate de baryte, nous avons refait l'expérience en modifiant la proportion de l'alcali et nous avons adopté les quantités correspondantes à  $\text{Zr O}^2 + \text{BaO}$ , avec un léger excès de ce dernier et en substituant le carbonate de baryte à la baryte anhydre.

Après une chauffe en tube de 3 minutes avec un courant de 1,000 ampères et 45 volts, le produit obtenu était comme dans le cas précédent soluble dans l'acide chlorhydrique; nous avons donc encore employé l'eau acétique au 10° pour nous débarrasser des parties insolubles.

La poudre blanche obtenue, vue au microscope, est composée de petits cristaux rappelant la forme de la zircone cristallisée.



Zirconate de baryte

Desséché à l'étuve, ce zirconate est complètement soluble dans l'acide chlorhydrique concentré, mais si on le calcine au rouge il reste un léger louche dans la liqueur chlorhydrique dans laquelle on le dissout, ce qui tendrait à faire supposer qu'il y a quelques traces de zircone non combinée.

L'analyse de ce zirconate nous a donné les résultats suivants :

|                   |      |      |
|-------------------|------|------|
| Baryte . . . . .  | 41.1 | 44.7 |
| Zircone . . . . . | 53.8 | 54.1 |

Corps qui se rapproche comme théorie de  $2 \text{BaO} \cdot 3 \text{ZrO}_2$ , ainsi que le montre les chiffres suivants :

45.3 0/0 de BaO

54.6 0/0 de  $\text{ZrO}_2$

Nous avons cherché aussi à obtenir ce zirconate au chalumeau.

Pour cela, nous avons pris un four en chaux analogue à celui qui sert à la fusion du platine, et nous avons chauffé un mélange à équivalents égaux de zircone et de baryte, en ayant soin de garnir l'intérieur du four d'une couche assez épaisse de carbonate de baryte, afin d'éviter le contact direct du produit avec la chaux du four.

Après une chauffe d'une demi-heure, nous avons eu un produit non fondu, qui traité par l'eau acétique, a laissé une poudre qui, au microscope présentait quelques cristaux.

Cette poudre était incomplètement soluble dans l'acide chlorhydrique pur, et ne répondait à l'analyse à aucune formule, la température était insuffisante, pour amener la transformation totale de la zircone en zirconate.

Pour obtenir la fusion complète des deux oxydes, nous avons encore eu recours de nouveau au four électrique.

Afin d'éviter la carburation, nous avons opéré comme dans le four au chalumeau, c'est-à-dire sur une brasque de baryte préalablement fondu par un fort courant.

Dans ce but, nous avons garni la cavité du four avec du carbonate de baryte et fait passer un courant de 1000 ampères et 45 volts pendant 5 à 6 minutes.

Puis, sur cette sole ainsi préparée nous avons déposé

le mélange de carbonate de baryte et de zirconie comprimé en boulettes.

Après deux minutes de chauffe à 250 ampères, nous n'avons pas obtenu de fusion, même résultat après trois minutes à 400 ampères; nous avons enfin opéré avec un courant de 700 ampères pendant deux minutes, dans ce dernier cas, les boulettes se sont fondues et mêlées à la brasque de baryte.

Nous avons alors retiré tout le gâteau soumis à l'action du courant et nous l'avons désagréé par une ébullition prolongée dans l'eau.

Après refroidissement nous avons ajouté à cette eau de l'eau acétique et nous avons continué ce traitement d'ébullition, refroidissement et lavages acétiques successifs jusqu'à ce que nous n'ayons plus de sels de baryte en solution.

Nous n'avons pu employer l'acide chlorhydrique qui même à froid dissout la zirconie en grande proportion.

La grande quantité de baryte à séparer est une des difficultés de l'opération. Néanmoins nous avons obtenu par ce procédé, une poudre, d'apparence homogène au microscope, se présentant sous la forme de grains transparents, très facilement solubles dans l'acide chlorhydrique à chaud.

Cette poudre chauffée au rouge dans le creuset de platine conserve sa solubilité dans les acides.

Ce zirconate, sauf la forme des cristaux, a toutes les apparences et propriétés du zirconate obtenu dans notre premier procédé, mais, vu la fusion du corps, il retient toujours un excès de baryte dont nous n'avons pu le

débarrasser complètement par les lavages acétiques. Les résultats à l'analyse ont été les suivants :

| <i>Analyses</i> | I    | II   | Théorie pour             |
|-----------------|------|------|--------------------------|
|                 |      |      | 2 BaO, 3ZrO <sup>2</sup> |
| Baryte . . . .  | 47.1 | 47.2 | 45.5                     |
| Zircone. . . .  | 52.1 | 51.9 | 54.4                     |

## ZIRCONATE DE CHAUX

En 1865, Hiortdahl a obtenu un zirconate de chaux en faisant réagir un mélange de silice et de zircon sur du chlorure de calcium fondu.

Le mélange repris à l'eau acidulée a laissé déposer un zirconate cristallisé dont il n'a pu déterminer la formule.

En 1891, M. Ouvrard a repris ces expériences en faisant réagir de la zircon sur du chlorure de calcium fondu pendant un temps très long. Il a pu obtenir de la sorte un zirconate défini.

Il avait aussi essayé l'action directe de la zircon sur le carbonate de chaux à diverses températures.

Il a obtenu la décomposition du carbonate par la zircon, mais n'a finalement retrouvé qu'un mélange des deux oxydes et non une combinaison.

Pensant que l'on pourrait, en les amenant à la température de fusion, obtenir la combinaison nous avons chauffé un mélange intime de chaux et de zircon dans un four à tubes avec un fort courant de 1000 ampères et 45 volts pendant 5 à 6 minutes.

La présence du charbon des tubes nous a donné un mélange des deux carbures.

En réduisant le temps de chauffe à 2 minutes  $1/2$  nous n'avons pas eu réduction des oxydes. Le corps blanc

obtenu a été lavé à l'acide pour le débarrasser de l'excès de chaux.

Au microscope, la poudre blanche est parsemée de petits cristaux cubiques, l'acide chlorhydrique concentré dissout la presque totalité du produit.

La partie non attaquée, est entièrement composée de zircone pure.

La combinaison a donc été incomplète et le produit obtenu ne peut donc être d'une composition bien défini, néanmoins nous en avons fait l'analyse en retranchant de la prise d'essai la partie insoluble considérée alors comme zircone non combinée.

| <i>Analyses</i> | I     | II    | Théorie pour |                    |
|-----------------|-------|-------|--------------|--------------------|
|                 |       |       | 2 CaO        | 3 ZrO <sup>2</sup> |
| Zircone . . .   | 23.15 | 23.05 | 23.35        |                    |
| Chaux . . .     | 75.98 | 75.98 | 76.64        |                    |

ce qui tend à nous prouver que le zirconate obtenu serait sensiblement le même que celui de baryte.

Nous avons répété l'expérience en opérant notre fusion sur une brasque de chaux à même le four.

Nous avons fait un mélange intime de zircone et de chaux vive que nous avons chauffé pendant 3 minutes dans un courant de 700 ampères.

Toute la masse fondue a été désagrégée par l'eau à l'ébullition et la chaux hydratée a été dissoute par l'acide acétique très étendu. Cette opération est très longue, la chaux cristallisée étant difficile à attaquer.

Nous ne pouvions employer l'acide chlorhydrique qui, même à froid et étendu, dissout de la zircone si on le laisse en contact assez longtemps.

Le résidu de cette attaque à l'eau acétique se présente sous la forme d'une poudre fine; examiné au microscope, il est formé de petits grains transparents, mais n'ayant pas de forme cristalline défini.

Ces cristaux, desséchés à l'étuve à 100° ne contiennent plus d'eau car, même en les chauffant fortement au bec Bunsen, une prise d'échantillon ne change pas de poids.

Ce zirconate est très facilement décomposé par HCl qui le dissout même s'il a été chauffé. L'acide acétique concentré ne l'attaque pas à froid; à chaud, il dissout un peu de zircone. Les autres acides, même étendus, l'attaquent assez facilement.

Pour en faire l'analyse, nous avons pris un échantillon que nous avons dissout dans l'acide chlorhydrique concentré bouillant, la solution a été évaporée au bain marie et le résidu repris par l'eau.

La zircone est précipité par l'ammoniaque. La chaux, à l'état d'oxalate d'ammoniaque.

Dans cette analyse, nous avons trouvé ainsi un excès de chaux très notable et nous l'attribuons à la même cause que pour la baryte.

| <i>Analyses</i>   |  | I     | II    |
|-------------------|--|-------|-------|
| Chaux . . . . .   |  | 29.45 | 30.76 |
| Zircone . . . . . |  | 70.15 | 69.84 |

Nous avons aussi essayé l'emploi du four au chalumeau en ajoutant, comme l'indique Ebelmen, un peu d'acide borique. Mais les résultats n'ont pas été satisfaisants; il y avait bien combinaison partielle, mais le produit n'avait aucun aspect cristallin.

## ZIRCONATE DE STRONTIANE

Le zirconate de strontiane a été étudié par M. Ouvrard en même temps que celui de baryte et de chaux.

Nous avons également tenté la préparation d'un zirconate par fusion directe de la strontiane avec la zircone.

Dans le four à tube que nous avons précédemment employé, nous avons chauffé un mélange de 15 parties de carbonate de strontiane pour 12 parties de zircone.

Après cinq minutes de chauffe, le tout était transformé en carbure.

Nous avons refait l'expérience en chauffant seulement deux minutes et demie.

Le produit obtenu, lavé à l'eau acétique, nous a laissé une poudre blanchâtre cristalline. Nous nous sommes assuré que c'était bien une combinaison de zircone avec la strontiane et non un mélange. L'eau acétique ne dissolvait plus de strontiane et l'acide chlorhydrique attaquait facilement notre corps, alors que la zircone calcinée est insoluble dans ce même acide.

Pour faire l'analyse de ce produit, nous avons simplement dissout la prise d'essai dans l'acide chlorhydrique concentré et évaporé l'excès d'acide.

La zircone a été précipitée par l'ammoniaque la strontiane dosée à l'état de sulfate.

| <i>Analyses</i> | I     | II    | Théorie pour<br>2SrO,3ZrO <sup>2</sup> |
|-----------------|-------|-------|----------------------------------------|
| Zircone. . .    | 63,90 | 64,10 | 63,8                                   |
| Strontiane . .  | 35,75 | 34,93 | 36,1                                   |

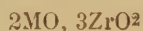
Nous avons repris l'expérience en chauffant notre mélange directement dans le four que nous avions préalablement garni d'une brasque de strontiane fondue afin d'éviter la carburation due aux creusets de charbon.

Après quatre minutes les boulettes, chauffées dans un courant de 800 ampères, ont fondu en se mélangeant à la brasque.

Nous avons séparé le produit de l'excès de strontiane en reprenant par de l'eau acétique étendue jusqu'à ce que nous n'ayons plus de strontiane en solution.

Le zirconate ainsi obtenu est soluble dans l'acide chlorhydrique, même étendu et présente le même aspect et la même composition que celui obtenu au four à tube.

En résumé la zircone se combine directement à chaud avec les oxydes alcalino terreux pour fournir des zirconates répondant à la formule :



Ils ont un aspect cristallin et se transforment facilement en chlorures solubles sous l'action de l'acide chlorhydrique concentrée. Ils sont néanmoins difficiles à obtenir à l'état pur.

## ESSAI SUR QUELQUES AUTRES OXYDES

### ZIRCON ET MAGNÉSIE

Hiortdahl, en 1865, signale une combinaison du zircon avec la magnésie sans en déterminer la composition.

Nous avons essayé d'appliquer à la magnésie les procédés qui nous avaient réussi pour les alcalino-terreux. Dans ce but nous avons chauffé sur une brasque de magnésie calcinée fondue un mélange de zircone et de magnésie jusqu'à fusion, c'est-à-dire environ quatre minutes, avec un courant de 800 ampères et 40 volts.

La masse obtenue a été reprise par l'eau acétique étendue pour dissoudre l'excès de magnésie.

La poudre résultant de l'opération n'est pas cristalline, elle apparaît sous la forme de petits grains fondus et arrondis.

L'acide chlorhydrique concentré dissout avec difficulté un peu de zircone et la magnésie, le bisulfate de potasse attaque difficilement ce produit.

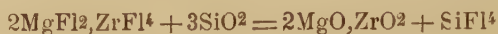
Afin d'obtenir un mélange plus intime nous avons employé le fluozirconate de magnésie préparé par la méthode de Marignac (1).

Afin d'éliminer le fluor nous avons mélangé notre sel

---

(1) Annales de Phys. et Chimie. V. Série 1865, page 27.

avec  $1/3$  de son poids de silice, quantité théoriquement nécessaire pour transformer le fluor du fluozirconate de magnésie en fluorure de silicium d'après la formule :



Ce mélange placé dans un creuset de charbon, protégé lui-même par un creuset de silice a été chauffé au four à vent pendant une demi-heure de pleine chauffe.

La matière résultant de cette réaction est friable, souillée de charbon provenant du creuset.

Examinée au microscope elle présente l'aspect de petits grains arrondis paraissant fondus.

Les acides chlorhydrique et acétique dissolvent de la magnésie en grande quantité et des traces de zircone.

Le mélange ne contient plus de fluor, la silice a donc entraîné tout le fluor à l'état de fluorure de silicium.

A l'analyse le produit contient encore un peu de silice, mais la plus grande partie a donné du fluorure de silicium.

## ZIRCON ET OXYDES MÉTALLIQUES

Nous avons essayé de chauffer la zircon avec divers oxydes métalliques au four à tube. L'oxyde de cuivre, de zinc, de nickel, ont été l'objet de nos essais.

Dans tous les cas nous avons eu réduction de l'oxyde et production de métal.

Ce résultat était du reste à prévoir en opérant dans un milieu réducteur.

Nous avons alors fait des essais au four à chalumeau oxydrique.

Notre premier essai a porté sur de l'oxyde de cobalt. Quelques boulettes chauffées sur la sole du four à chalumeau et additionnées d'anhydride borique ont très bien fondu ; nous avons agi en milieu oxydant de façon à ne pas avoir de réduction. Après 25 minutes de bonne chauffe, le produit obtenu a été traité par l'acide chlorhydrique étendu ; nous avons eu dissolution de zircon et de cobalt.

En remplaçant l'acide chlorhydrique par l'acide acétique, nous avons isolé une poudre jaunâtre très bien cristallisée.

Nous pensions être en présence de zirconate de cobalt, mais après un examen approfondi de notre matière, nous nous sommes aperçu que ce corps était un zirconaté de chaux coloré en jaune par la présence de fer provenant de l'impureté du cobalt, mais ne contenant plus de cobalt.

Ce zirconate est aussi facilement soluble dans HCl et donne les mêmes réactions que celui obtenu par la fusion directe de la chaux et de la zircone.

Nous avons répété la même expérience avec la strontiane et la baryte en opérant sur une brasque de ces mêmes corps, les résultats ont été les mêmes et nous avons obtenu un zirconate de strontiane et de baryte cristallisés.

En remplaçant l'oxyde de cobalt par d'autres oxydes tels que, l'oxyde de nickel, de plomb, les résultats ont été identiques.

Dans cette expérience, il a pu se former un zirconate métallique qui a été décomposé par l'oxyde plus basique, c'est ce que nous n'avons pu déterminer; toutefois cette expérience nous a semblé intéressante à signaler quoique nous n'ayons pu obtenir de zirconate correspondant à ces métaux.

---

## CONCLUSIONS

---

1° L'action directe de la zircone sur les oxydes nous a permis d'obtenir les zirconates suivants :

|                                   |                          |
|-----------------------------------|--------------------------|
| Zirconate de chaux . . . . .      | 2 CaO 3 ZrO <sup>2</sup> |
| Zirconate de baryte . . . . .     | 2 BaO 3 ZrO <sup>2</sup> |
| Zirconate de strontiane . . . . . | 2 SrO 3 ZrO <sup>2</sup> |

2° Ces zirconates renferment moins de bases que ceux précédemment obtenus par M. Ouvrard dans sa réaction des chlorures correspondants sur la zircone et qui répondaient à la formule suivante :

|                                   |                      |
|-----------------------------------|----------------------|
| Zirconate de chaux . . . . .      | CaO ZrO <sup>2</sup> |
| Zirconate de baryte . . . . .     | BaO ZrO <sup>2</sup> |
| Zirconate de strontiane . . . . . | SrO ZrO <sup>2</sup> |

3° L'action de la zircone sur un grand excès de base nous a permis de préparer un zirconate abandonnant toute sa base à l'eau acétique et laissant comme résidu de la zircone hydrate cristallisée.

|                                         |                                       |
|-----------------------------------------|---------------------------------------|
| Zircone hydratée cristallisée . . . . . | 2 ZrO <sup>2</sup> 3 H <sup>2</sup> O |
|-----------------------------------------|---------------------------------------|

4° La zircone et la magnésie n'ont pas donné de combinaison ; le mélange fondu des deux substances abandonne sa magnésie à l'acide chlorhydrique en laissant comme résidu de la zircone, ce qui semble indiquer que la combinaison ne peut se produire dans ces conditions.

5° L'action de la zircone sur les oxydes métalliques

tels que nickel, cobalt, etc., ne nous a pas permis de préparer les zirconates correspondants à cause de la difficulté qu'il y a à fondre la zircone sans réduire l'oxyde employé.

Si nous opérons sur un oxyde moins fusible pour éviter la présence du carbone du creuset, cet oxyde prend la place de l'oxyde plus fusible.

6° L'emploi de différents fondants tels que acide borique, fluorures, etc., ne nous ont pas donné de résultats plus satisfaisants.

En résumé, il semble résulter de nos expériences que la zircone anhydre paraît peu apte à donner directement des zirconates, ces derniers ne prenant naissance qu'avec les bases fortes des groupes alcalins et alcalino-terreux.

Vu :

Le Président de la thèse,  
H. MOISSAN.

Vu :

Pour le Directeur de l'Ecole,  
l'Assesseur,  
H. MOISSAN.

Vu et permis d'imprimer :

*Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,*  
GRÉARD.



---

IMPRIMERIE GILLOT, 47, RUE DE PARIS, VINCENNES

---





